

25/05/2005

* * * * * Welcome to STN International * * * * *

=> FILE WPINDEX

=> S JP51052153/PN

L3 1 JP51052153/PN

=> D all

L3 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

AN 1976-47021X [25] WPINDEX

TI Dihydroxy-diphenyl-sulphone isomers sepn. - using o-dichlorobenzene and phenol.

DC B05

PA (KONI-N) KONISHI KAGAKU KOGYO

CYC 1

PI JP----51052153 A 19760508 (197625)*

<--

JP----76036264 B 19761007 (197645)

PRAI 1974JP-0126198 19741031

IC C07C-147-10

AB JP 51052153 A UPAB: 19930901

4,4'-Dihydroxydiphenylsulphone is sepd. from the 2,4'-isomer by treating the mixt. with a solvent mixt. of 80 to 40 wt. % o-dichlorobenzene and 20 to 60 wt. % phenol, heating and stirring, and filtering the mixt. at 20 to 50 degrees C. The 2,4'-isomer is selectively dissolved in the solvents, and therefore the 4,4'-isomer is sepd. in high purity. As the filtration temp. is low, the process is easy and loss of the desired cpd. is less.

FS CPI

FA AB

MC CPI: B10-A10

=> LOG Y

昭51-36264

特 許 公 報

④ 公告 昭和51年(1976)10月7日

庁内整理番号 6771-43

発明の数 1

(全 4 頁)

1

2

⑤ ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物
より4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン
を単離する方法

⑥ 特 願 昭49-126198

⑦ 出 願 昭49(1974)10月31日

公 開 昭51-52153

⑧ 昭51(1976)5月8日

⑨ 発 明 者 中垣章次

和歌山市打越町4の23平西荘

同 小野幸治

和歌山市園部421鳴滝団地A-8

203

同 尾形栄治

和歌山市和歌川町10の3

⑩ 出 願 人 小西化学工業株式会社

和歌山市小雑賀348の1

⑪ 代 理 人 弁理士 三枝英二

⑫ 特許請求の範囲

1 ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物より4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離するに当り、上記異性体混合物をo-ジクロルベンゼン80~40重量%およびフェノール20~60重量%から成る混合溶剤で処理し、次いで得られる処理物を加熱することなく戸過し高純度の4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン結晶を分離収得することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物より4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法。30

発明の詳細な説明

本発明は実質的に4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと2・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとより成るジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物より4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法に関する。

4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは、

工業的には主にフェノールと硫酸との脱水反応により製造されているが、反応生成物は通常副反応生成物として分離の困難な2・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体を約20%程度含有している。またこの4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンは近年繊維等高分子化学工業の分野に於いて多くの用途が期待され注目をあびつつあるが、上記2・4'-異性体を含有する原料より得られる高分子生成物は分子量が小さく、また機械的性質も悪くなり、この傾向は2・4'-異性体の含有量が多い程顕著となる。従つて従来より工業製品として市販される4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンに20%程度も多量に含有される2・4'-異性体を分離除去し、少なくとも99%以上の高純度の製品を得る方法が種々研究開発され、特にある種の溶剤を利用して2・4'-異性体と4・4'-異性体との該溶剤に対する溶解度の差により、4・4'-異性体を単離する試みがなされている。例えばこの溶剤としてはs-テトラクロ

ロエタン(特公昭38-5274号)、o-ジクロルベンゼン(特公昭43-24660号)、モノ、ジまたはトリアルキルフェノール類(特公昭47-43936号)等が報告され公知となつている。

しかしながら之等各種の溶剤を用いる方法は、いずれも分離工程に於いて100~150℃程度の高温を必要とし、この温度で熱時戸過する必要があり、常温附近では工業的に実施困難な極めて多量の溶剤を用いなければ分離すべき2・4'-異性体を充分に溶解して目的とする4・4'-異性体を高純度で得ることができない。また上記の如く高温を要し熱時戸過する必要のある従来の方法では操作が煩雑でありしかも高度の技術を要すると共に戸過機材等の損傷、溶剤の揮散等による作業衛生上の危険性、環境汚染等の欠点を伴うことは避け難く更には高温とする程目的とする4・4'-異性体自体の溶剤に対する溶解性が増大し、比較

3

的多量の目的物をも同時に逸失せしめる結果となり、収率面および経済性の面からも工業的实施には決して望ましいものではなかつた。

本発明者らは上記の如き従来法に見られる各種の欠点をすべて解消し、工業的に極めて有利に4・5 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを分離することを目的として種々研究を重ねた。その結果ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物から4・4'-異性体を単離するための溶剤として特に

o-ジクロロベンゼンとフェノールとを特定割合で混合した混合溶剤を用いる場合には、高純度かつ高収率で4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンが分離され上記目的が達成されることを見出しここに本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、ジヒドロキシジフェニルスル 15 混合物より4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離するに当り、上記異性体混合物をo-ジクロロベンゼン80～40重量%およびフェノール20～60重量%から成る混合溶剤で処理し、次いで得られる処理物を加熱することなく戸過し、20 高純度の4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン結晶を分離収得することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物より4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを単離する方法に係るものである。

本発明方法によれば比較的安価にかつ入手容易なo-ジクロロベンゼンとフェノールとの混合溶剤を比較的少量用いるのみで、何ら加熱および熱時戸過等の手段を要することなく常温附近の温度条件下に効率よく高純度の目的物が単離できる。30 しかも従来法に於ける高温下での分離操作に起因

4

する、戸過機材等の損傷、環境衛生上の問題等も全く引き起すおそれがなく工業的实施に極めて有利なものである。

本発明に於いてはo-ジクロロベンゼンとフェノールとを併用した混合溶剤を使用する。o-ジクロロベンゼンとしては、p-, m-異性体やトリクロロベンゼンを含有する工業的品位のものがそのまま使用できる。また上記2者の併用割合はo-ジクロロベンゼン80～40重量%およびフェノール20～60重量%とすることが重要である。この配合割合は、処理すべき異性体混合物中の2・4'-異性体と4・4'-異性体との溶剤に対する溶解度比および全溶剤使用量により決定されたものであつて、フェノールの配合量が20重量 15 %に満たない場合は、分離すべき2・4'-異性体の常温附近での溶剤に対する溶解性が不充分となり多量の混合溶剤を用いる必要が生じ工業的に不利となる。またフェノールの配合量が60%を越えると2・4'-異性体と4・4'-異性体との溶解度比が低下し、比較的少量の目的物の損失を恐るることとなりやはり工業的に不利となる。このことは下記試験結果から明白である。即ちo-ジクロロベンゼンとフェノールとを下記第1表に示す各種の配合割合で混合した混合溶剤100%に 25 対する純粋な4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(第1表中4・4'-HFSと略す)および純粋な2・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(第1表中2・4'-HFSと略す)の30℃に於ける夫々の溶解度を測定した結果並びに溶解度比および混合溶剤必要量の算出結果は下記第1表の通りである。

第 1 表

試料	混合溶剤中のフェノール配合量 (wt %)	溶解度 (30℃)		溶解度比 (%)	溶剤必要量 (g)
		4・4'-HFS	2・4'-HFS		
1	10	0.15	0.53	77.9	3773
2	20	0.6	2.7	81.8	741
3	30	1.5	6.8	81.9	294
4	40	1.9	8.7	82.1	230
5	50	3.0	10.0	76.9	200
6	60	4.0	11.7	74.9	171
7	70	4.9	12.6	72.0	158
8	100※	9.8	14.1	59.0	142

尚上記第1表中溶解度比は、式

$$\frac{2 \cdot 4' - \text{HFS}}{2 \cdot 4' - \text{HFS} + 4 \cdot 4' - \text{HFS}} \times 100$$

で算出されたものであり、また溶剤必要量は2・4'-異性体の溶解度を用いて、該2・4'-異性体20重量%を含有するジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物100g中より該2・4'-異性体を完全に溶解させるに必要な混合溶剤の量を算出したものである。

本発明に於いてはまずo-ジクロルベンゼンとフェノールとを特定の割合で使用してジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物を処理する。この処理は上記異性体混合物とo-ジクロルベンゼンおよびフェノールとを減圧、常圧もしくは加圧のいずれかの圧力下に接触させることにより行なわれる。またこの接触は常温程度の温度下でも充分実施できるが通常より短時間で完全なものとするため好ましくは加熱攪拌下を実施され、これにより2・4'-異性体が選択的に混合溶剤中に溶解される。

本発明に於いては次いで上記の如く処理して得た処理物を戸過して目的とする4・4'-異性体を単離する。この戸過は常温附近（通常20～50℃程度）の温度条件下に容易にかつ能率よく実施できる。従つて従来に如く100～150℃に加熱し該温度を保持しつつ熱時戸過する等煩雑かつ

特殊な方法を採用する必要はなく、かつ比較的多量の目的物の溶解による損失をこうむるおそれもない。

- 20 本発明方法は、市販の2・4'-異性体を含有する4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン製品に適用されることは勿論、この4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの合成と組み合わせて実施することも可能である。即ち例えばこの4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの合成反応による生成物に直接本発明の混合溶剤を加えて処理することも可能である。

以下本発明を更に詳細に説明するため実施例を挙げる。

30 実施例 1

ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物（2・4'-異性体約23%を含有する融点235℃の市販の製品）100gをo-ジクロルベンゼン168gとフェノール118gとの混合溶剤に攪拌下に充分に接触せしめる。次いでこの混合物を30℃にて吸収戸過し更に50gのo-ジクロルベンゼンで洗浄する。かくして得られる結晶を水1000g中に48%水酸化ナトリウム24gの水溶液と共に溶解させ、付着溶剤を分離した後、戸液を活性炭で処理し次いで50°Be硫酸を加えpH約5となるまで中和晶析させる。

上記により得られる結晶を吸引戸別後充分に水洗乾燥して融点248～249℃、純度99.8%の高純度4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホ

7

ン 6 8 ㉔を得る。

尚比較のため上記に於いて *o*-ジクロルベンゼン 1 6 8 ㉔とフェノール 1 1 8 ㉔とから成る混合溶剤を *o*-ジクロルベンゼンのみ 2 8 6 ㉔に替え上記と同様の操作を行ない、同様に 3 0 ℃で⁵ 過した場合 8 8 ㉔の目的物が得られたが、その融点は 2 1 0 ~ 2 3 6 ℃と低く、その純度は 7 7.5 % にすぎず、なお 2・4'-異性体を 2 2.5 % を含有するものであつた。

実施例 2

フェノール 2 0 0 ㉔および 9 8 % 硫酸 1 0 0 ㉔を工業用 *o*-ジクロルベンゼン 2 7 0 ㉔と共に攪拌下加熱していくと 1 4 8 ~ 1 5 0 ℃で反応液は沸騰し始め、漸次水が共沸物として留出してくる。留出物は凝縮により二相に分離する。そのうち下¹⁵ 層の有機溶剤相を連続的に反応相にもどし、水相が 3 7.5 cc となるまでこの操作を続ける。この間

8

約 1 0 時間を要し、反応相中の温度は 1 8 1 ℃に達する。

次いで反応混合物中に *o*-ジクロルベンゼン 1 7 0 ㉔およびフェノール 3 0 0 ㉔を投入し徐々に 3 0 ℃まで冷却する。この温度で 3 時間保持した後同温度で混合物を吸引⁵ 過し更に 1 0 0 ㉔の *o*-ジクロルベンゼンで洗浄する。かくして得られる結晶を、1 5 0 0 ㉔の水に 4 8 % 水酸化ナトリウム 5 6 ㉔の水溶液と共に溶解せしめ¹⁰ 付着溶剤を分離後活性炭で処理し、⁵ 液を 5 0 ℃ Be 硫酸を用いて pH 5.0 となるまで中和晶析させる。

上記により得られる結晶を吸収¹⁵ 過後充分に水洗乾燥して、融点 2 4 7 ~ 2 4 9 ℃, 純度 9 9.4 % の高純度の 4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 1 5 1 ㉔を得る。